

07.26.05

10522597

522,597

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 3 月 4 日 (04.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/017932 A1

(51) 国際特許分類⁷: A61K 7/13, 7/135

(21) 国際出願番号: PCT/JP2002/007778

(22) 国際出願日: 2002 年 7 月 31 日 (31.07.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社アリミノ (ARIMINO CO.,LTD) [JP/JP]; 〒161-0033 東京都新宿区下落合 1 丁目 5 番 2 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 町田 昌治 (MACHIDA,Shoji) [JP/JP]; 〒350-1331 埼玉県狭山市新狭山 1 丁目 1 2 番 1 号 株式会社アリミノ狭山研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 川島 利和 (KAWASHIMA,Toshikazu); 〒171-0022 東京都豊島区南池袋 2 丁目 4 7 番 7 号 サンハイツ池袋 5 0 1 号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則 4.17 に規定する申立て:

— US のみのための発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv))

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: EMULSIFIED COMPOSITIONS FOR BLEACHING OR DYEING THE HAIR AND METHODS OF BLEACHING OR DYEING THE HAIR USING THESE EMULSIFIED COMPOSITIONS

(54) 発明の名称: 毛髪脱色または染毛剤用乳化組成物、該乳化組成物を使用した脱色または染毛方法

(57) Abstract: Ammonia-containing emulsified compositions for bleaching or dyeing the hair are controlled so that an average emulsion particle size sufficiently small for regulating the irritative ammonia odor can be achieved. Thus, it becomes possible to provide ammonia-containing hair bleaching agents or hair dyes which are highly safe while causing little hair damage, skin inflammation or irritation, and have no or regulated irritative odor of ammonia, and hair bleaching or hair dyeing methods with the use of these bleaching agents or hair dyes.

(57) 要約: アンモニアを含有する毛髪脱色または染毛剤用乳化組成を、アンモニア刺激臭を抑制するに充分に小さい平均乳化粒子径とすることにより、毛髪の損傷および皮膚の炎症や刺激が少なく安全性に優れ、且つ、アンモニアの刺激臭を有しないか又は抑制されたアンモニア含有の脱色剤や染毛剤、および該脱色剤や染毛剤を使用した毛髪脱色または染毛方法を提供することができた。

WO 2004/017932 A1

明 細 書

毛髪脱色または染毛剤用乳化組成物、該乳化組成物を使用した脱色または染毛方法
技術分野

本発明は、毛髪の損傷および皮膚の炎症や刺激が少なく安全性に優れ、且つ、アンモニアの刺激臭を有しないか又はアンモニアの刺激臭が抑制されたアンモニア含有の脱色剤や染毛剤用乳化組成物、および該乳化組成物を使用した毛髪脱色または染毛方法を提供することを目的とするものである。

背景技術

アンモニアを含有する酸化型毛髪脱色または染毛用乳化組成物には、通常、2剤式が用いられるが、2剤式の他に1剤式および3剤式がある。

1. 酸化型2剤式の脱色剤や染毛剤

アルカリ剤単独またはアルカリ剤に加え染料を主成分として含有する剤（以下、第1剤ともいう）と、過酸化水素などの酸化剤を主成分として含有する剤（以下、第2剤ともいう）とからなるものであり、使用時に前記両剤を混合して施術し、毛髪を脱色または染毛するものである。

2. 酸化型1剤式の染毛剤

染毛剤の1剤式は、アルカリ剤と染料のみを含有するもので、酸化剤は含有せず、空气中で自然酸化するものである。

3. 酸化型3剤式の脱色剤や染毛剤

2剤式のものに、さらに過硫酸塩（酸化剤）や炭酸塩（アルカリ剤）などの粉末を加えるタイプ、即ち、アルカリ剤単独またはアルカリ剤と染料を含む剤と、過酸化水素を含む剤と、さらには過硫酸塩などを含む剤を施術直前に混合して使用するものである。

前記1剤式、2剤式および3剤式に含有されるアルカリ剤としては、アンモニア、エタノールアミン、炭酸塩などが挙げられるが、エタノールアミンは、残留性が強く毛髪損傷や皮膚刺激などの欠点を有し、また、炭酸塩は、過酸化水素による脱色力や染毛力を強める効果が弱いために、毛髪の色調をあまり明るくすることができないなどの欠点を有する。これに対して、アンモニアは、毛髪や頭皮などに残留することもなく、毛髪損傷や皮膚の炎症などを引き起こす恐れもないなど安全性に優れており、さらに、過酸化水素の脱色力や染毛力を充分強くする性質を有するために、最も一般

的に使用されている。しかしながら、アンモニアは、施術時に特有の刺激臭を発生し、特に毛髪の明度を高くする場合は、多量に配合する必要があるため、強烈な刺激臭を有し、不快感を与えるという大きな欠点を有する。この欠点を解消するため、単にアンモニア配合量を減らしたのでは、脱色や染色性能（以下、基本性能ともいう）が大幅に低下してしまう。したがって、アンモニア配合量を極力減らすことなく、アンモニア臭を低減させ、かつその基本性能を維持させることが重要な課題である。

前記課題を解決するための関連技術としては、例えば以下の①～④の手段が提案されている（FRAGRANCE JOURNAL 2001-8）。

①剤型のコントロールにより、アンモニアの揮発を抑制する。

例えばアンモニアの揮発を抑制するには、O/W乳化物で、その油相部を界面活性剤／水の液晶構造を有するものとし、液晶相の水中にアンモニアを閉じ込めることにより、アンモニア臭の低減と基本性能の維持を両立させる。

②pHを抑えることにより、アンモニアの揮発の抑制、あるいはアンモニア臭の低減を行う。

例えばアンモニア／重炭酸アンモニウムもしくは炭酸アンモニウムによる緩衝系を形成することにより、アンモニア単独の場合と比較してアンモニア臭が抑制され、かつ、基本性能を維持させる。

③触媒等を用い、過酸化水素の分解を大きく促進することにより、アンモニア量を削減する。

④刺激臭のないアンモニア以外のアルカリ剤を効率良く髪に浸透させる。

前記課題を解決するための関連技術としては、前記文献以外に以下のものが挙げられる。

アンモニアの配合量の削減を目的としたものとして、次のものがある。

モノイソプロパノールアミンおよび脂肪酸の四級アンモニウム塩を含有する第1剤と、酸化剤を含有する第2剤からなる二剤型のヘアブリーチ剤組成物、およびモノイソプロパノールアミン、脂肪酸の四級アンモニウム塩及び酸化染料を含有する第1剤と、酸化剤を含有する第2剤からなる二剤型の酸化染毛剤組成物（特開平2001-122743）、軽質イソパラフィン及び脂肪酸の四級アンモニウム塩を含有する第1剤と、酸化剤を含有する第2剤からなる二剤型の染毛剤組成物（特開平2001-14657）がある。

アンモニアの代替を目的としたものとして、次のものがある。

軽質イソパラフィンを含有する第1剤と酸化剤を含有する第2剤からなる2剤型の染毛剤組成物（特開平2001-2538）、モノイソプロパノールアミンおよび脂肪酸の四級アンモニウム塩を含有する第1剤と、酸化剤を含有する第2剤からなる2剤型のヘアブリーチ剤組成物（特開平2001-122743）、アンモニア水とイソプロパノールアミンを特定重量比で配合してなる染毛剤組成物（特開平2001-288053）、モノイソプロパノールアミンおよびアルキルグルコシドの少なくとも1種を含有する第1剤と酸化剤を含有する第2剤からなる2剤型の染毛剤組成物（特開平2000-264822）、アンモニア水とアルカリ金属炭酸塩を特定重量比で配合してなる染毛剤組成物（特開平2001-328926）、モノエタノールアミンとアンモニアを特定重量比で配合した染毛剤組成物（特開平10-45547）がある。

アンモニア等のアルカリ剤の刺激臭をマスキング等によって削減するものとして、次のものがある。

シス-3-ヘキセノールを含む香料成分、アンモニア、モノエタノールアミン及び芳香族アルコール系浸透促進剤から選ばれる成分を含有する毛髪化粧料（特開平2002-97122）、アルカリ剤と特定芳香族アルコールを含有し、使用時に酸化剤と混合して使用する毛髪処理剤組成物（特開平11-29443）がある。

発明の開示

本発明者は、アンモニアを含有する酸化型毛髪脱色または染毛用乳化組成物、該乳化組成物を使用したアンモニアの刺激臭を抑制した脱色または染毛方法における前記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、アンモニアを主成分として含有する染毛または脱色剤の乳化組成物において、アンモニアの刺激臭の抑制という課題を、前記関連技術とは全く技術思想を異にする手段である前記乳化組成物の乳化粒子径を小さくするという手段を採用することにより、解決することができることを見出し、本発明に到達することができた。即ち、本発明者は、アンモニアを含有する染毛または毛髪脱色用の乳化組成物（以下、第1剤と言う）の平均乳化粒子径は通常50 μ m程度であるが、この平均乳化粒子径をこれより小さくすることにより、好ましくは13 μ m以下、特に10 μ m以下とすれば、アンモニアの刺激臭を著しく抑制することができることを見出し、本発明に到達することができた。

本発明において、前記の「アンモニアの刺激臭を著しく抑制する」とは、前記第1剤の乳化組成物においては、その刺激臭はアンモニアの配合量が多くなるに従って増加するが、その平均乳化粒子径を小さくすることにより、従来公知のアンモニアを含

有する乳化組成物に比し同一量のアンモニアを配合した場合に、アンモニアの刺激臭を抑制する効果が著しく大きいことを意味する。したがって従来公知のアンモニアを含有する乳化組成物と比較して、同一量のアンモニアを配合した場合にアンモニアの刺激臭を抑制することができるし、かつ、前記基本性能を十分に達成するに必要なアンモニア量をその刺激臭を抑制して使用可能である。

また、本発明において、アンモニアの刺激臭の抑制とは、本発明の第1剤を用いて毛髪の染色あるいは脱色の施術に際して、施術者および被施術者がアンモニアの刺激臭を感じないか、あるいはかすかなアンモニア臭を感じる程度に抑制されることを意味する。

以下、本発明の実施の態様を示し、本発明を詳細に説明する。ただし、本発明は下記実施の態様に限定されるものではない。

A. 第1剤

本発明で用いる前記第1剤としては、例えば市販のアンモニアを含有する毛髪脱色または染毛剤用乳化組成物が挙げられるが、該乳化組成物には28%アンモニア水が3～15重量%程度、通常は6～8重量%程度用いられている。また、前記第1剤と該第1剤に混合する酸化剤の粘度は、10,000～60,000cps程度とすることが好ましい。

本発明の染毛剤および脱色剤の第1剤は、例えば少なくとも下記(1)～(3)を有して構成される。

- (1) アンモニア
- (2) 界面活性剤
- (3) その他の乳化組成物構成成分(油剤、シリコーン、水等)

(1) アンモニア

本発明の第1剤において、前記のようにアンモニアの刺激臭の抑制効果は、平均乳化粒子径を小さくすればする程増大し、また、アンモニアの第1剤中の配合量が多くなればなるほど、アンモニアの刺激臭を抑制するためには平均乳化粒子径を小さくすることが好ましい。従って、前記のように平均乳化粒子径を13 μ m程度、好ましくは13 μ m～5nm程度とすればアンモニアの刺激臭の抑制効果は十分に生じるが、さらに好ましくは1 μ m以下例えば1 μ m～5nm程度、より一層好ましくはnmオーダーとすることによりアンモニアの刺激臭の抑制効果は一層増大する。したがって、本発明によれば、前記従来技術のようにアンモニア代替剤を使用したり、アンモニア刺

激臭のマスキング剤を加えたり、あるいは過酸化水素の分解促進剤を加えたりするような手段を採用することなく、アンモニア刺激臭の問題と脱色や染色性能等の基本性能の確保という問題を両立して解決することができる。

前記平均乳化粒子径のコントロールは、例えば第1剤を構成する構成成分の配合組成、配合順序、攪拌手段あるいは攪拌程度等の要件の少なくとも1つ、あるいは2つ以上の要件を適当に変更することによって行うことができる。

前記平均乳化粒子径は下記実施例に用いるレーザー回折式粒度分布測定装置SALD-2000（（株）島津製作所製）及び、サブミクロン粒度分布測定装置N4S（Coulter社製）により求めたものである。

本発明の第1剤に用いられるアンモニアの含有量は、市販されている28%アンモニア水溶液を用いる場合、乳化組成物の1%～30重量%であり、1重量%よりも少ないと毛髪の脱色効果および染毛効果が十分に得られず、30重量%を越えると皮膚刺激の恐れや刺激臭が強く不快感が高くなる。

前記第1剤には、アンモニア以外に他のアルカリ剤を加えても差し支えない。このようなアルカリ剤として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルフォリン、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素グアニジン等が挙げられ、これらアルカリ剤の一種または二種以上を乳化組成物の0.1～10重量%の範囲でアンモニアと併用することができる。

（2）界面活性剤

第1剤組成物の乳化剤として用いる界面活性剤としては、特にノニオン界面活性剤が好ましい。該ノニオン界面活性剤は、一種または二種以上混合して配合することができ、配合量は、微細な乳化粒子を得るのに十分な量であれば、特に限定されないが、乳化組成物の0.1～50重量%、好ましくは、0.1～30重量%、さらに好ましくは、0.1～10重量%である。

ノニオン界面活性剤の使用量が0.1重量%未満では十分な乳化能力が得られない。また、50重量%を超えて配合しても経済的でないし、却って染色性に悪影響を生じることがある。

界面活性剤としては、ノニオン界面活性剤の他にアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤および両性界面活性剤から選ばれる一種または二種以上のイオン性界面活性剤をそれら単独、またはノニオン界面活性剤に加えて配合させることができる。ただ

し、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤および両性界面活性剤は、その種類および／または配合量によっては、アンモニアの刺激臭の抑制効果に悪影響を生じる場合があり、アンモニアの刺激臭の抑制効果に悪影響を生じない範囲、あるいは本発明の目的とするアンモニアの刺激臭の抑制効果を達成できる範囲内で使用することができる。例えばイオン性界面活性剤を単独に、あるいはノニオン界面活性剤に加えて配合させる場合、イオン性界面活性剤の配合量は使用するイオン性界面活性剤の種類によっても異なるが、2重量%以下が好ましい。特に一種または二種以上のイオン性界面活性剤の配合により、乳化を良好とするとともに、毛髪感触を良くし、施術の際、頭皮などに付着した染毛料の色落ちをよくすることができる。この場合に上記のイオン性界面活性剤の配合量は、第1剤の2重量%以下、好ましくは1重量%以下である。2%以上配合した場合には、上述のように第2剤と混合したときに、乳化粒子径を小さくしてもアンモニアの刺激臭を抑制することが困難になる場合が生じる。

本発明に用いられるノニオン界面活性剤としては、特に限定されることなく、従来から脱色剤または染毛剤に使用されている公知のものを広く使用できる。

ノニオン界面活性剤の例としてはポリオキシエチレンイソステアリルエーテル、ポリオキシエチレンイソセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンセトステアリルエーテル、ポリオキシエチレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンベヘニルエーテル、ポリオキシエチレンミリスチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンヘキシルデシルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルドデシルエーテル、ポリオキシエチレンデシルペンタデシルエーテル、ポリオキシエチレンデシルテトラデシルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンジノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンデシルテトラデシルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルエーテル等のポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、モノステアリン酸プロピレングリコール等の多価アルコール脂肪酸エステル類、

モノミリスチン酸グリセリル等のグリセリン脂肪酸エステル類、モノラウリン酸デカグリセリル等のポリグリセリン脂肪酸エステル類、モノパルミチン酸ソルビタン等のソルビタン脂肪酸エステル類、モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル等のポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル類、トリオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット等のポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル類、モノステアリン酸ポリエチレングリコール等のポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド等のアルキルアルカノールアミド類、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンラノリン、ポリオキシエチレンコレステロール、ポリオキシエチレンフィトステロール、ポリオキシエチレンコレスタノール、ポリオキシエチレンフィトスタノール等が挙げられる。

本発明に用いられるイオン性界面活性剤も、特に限定されることはなく、従来から染毛剤又は脱色剤に使用されているアニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤を適宜使用することができる。

アニオン界面活性剤の例としては、脂肪酸セッケン、アルキルエーテルカルボン酸塩、脂肪酸アミドエーテルカルボン酸塩、アシル乳酸塩、N-アシルグルタミン酸塩、N-アシルアラニン塩、N-アシルサルコシン塩、N-アシル- ω -アミノ酸塩、アルカンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸メチルエステル塩、アシルイセチオン酸塩、アルキルグリシジルエーテルスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルスルホ酢酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、N-アシルメチルタウリン塩、ホルマリン縮合型スルホン酸塩、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルアリールエーテル硫酸塩、脂肪酸アルカノールアミド硫酸塩、脂肪酸モノグリセリド硫酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、アルキルアリールエーテルリン酸塩、脂肪酸アミドエーテルリン酸塩等が挙げられる。

カチオン界面活性剤の例としては、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム等の4級アンモニウム塩、脂肪酸アミドアミン塩、アルキルトリアルキレングリコールアンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、ベンゼトニウム塩、ピリジウム塩、イミダゾリニウム塩等が挙げられる。

両性界面活性剤の例としては、グリシン型、アミノプロピオン酸型、アルキルベタ

イン型、アルキルアミドベタイン型、イミダゾリン型、アミノオキサイド型、スルホベタイン型、スルホン酸型、硫酸型、リン酸型等が挙げられる。

前記第1剤の乳化物形態としては、O/W型エマルジョンまたはW/O型エマルジョンが挙げられるが、より好ましくはO/W型エマルジョンまたはW/O型エマルジョンが水系に分散した複合エマルジョンである。

(3) その他の乳化組成物構成成分（油剤、シリコーン、水等）

本発明の第1剤には、油剤を配合することができる。油剤の例としては、ベヘニルアルコール、ステアシルアルコール、セトステアシルアルコール、セタノール、ラウリルアルコール等の高級アルコール、アボガド油、オリーブ油、マカデミアナッツ油、ヒマシ油等の油脂、流動パラフィン、スクワラン、マイクロクリスタリンワックス等の炭化水素、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸等の高級脂肪酸、ミリスチン酸イソプロピル、イソステアリン酸イソステアリル、乳酸ミリスチル等のエステル類等が挙げられる。

上記の油剤は一種または二種以上混合して配合することができ、配合量は乳化組成物の0.1～30重量%、好ましくは、0.5%～20重量%である。

本発明の毛髪染毛用第1剤組成物では、酸化染料を配合する。具体的な例としては、フェニレンジアミン類、アミノフェノール類、トルイレンジアミン類、アミノニトロフェノール類、ジフェニルアミン類、ジアミノジフェニルアミン類、N-フェニルフェニレンジアミン類、アミノピリジン類等及びそれらの塩類が挙げられる。またこの他、レゾルシン、ピロガロール、カテコール、メタアミノフェノール、メタフェニレンジアミン等のカップラーを配合することができる。酸化染料やカップラーの具体的な例としては、上記の他に、「医薬部外品原料規格」（1991年6月発行、薬事日報社）に収載されたものを使用することができる。これらの酸化染料およびカップラーは、それぞれ一種または二種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は特に制限されないが、乳化物組成物の0.01～20重量%、特に0.1～10重量%が好ましい。

本発明の第1剤には、上記成分の他に、通常化粧品分野で用いられる他の任意成分を本発明の効果を妨げない範囲で配合することができる。このような任意成分としては、例えばグリセリン、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール等の保湿剤、亜硫酸塩、アスコルビン酸、チオグリコール酸塩、システイン、エドト酸塩等の安定剤、カチオン化セルロース、カチオン化グアガム、カチオン化ポリマー、カチオン化

樹脂等のコンディショニング剤、メチルポリシロキサン、ポリエーテル変成シリコーン、アミノ変成シリコーン等のシリコーン類、タンパク質、ポリペプチド、アミノ酸等の毛髪保護剤、カルボキシエチルセルロース、キサンタンガム等の増粘剤、紫外線吸収剤、防腐剤、パール剤、浸透剤、湿潤剤、養毛剤、色素、香料等が挙げられる。

本発明の第1剤の剤型は、特に制限されず、例えばクリーム、乳液、エアゾールフォーム、ミスト、スプレー等、乳化組成物であれば、各種剤型のものを使用することができる。

本発明の第1剤は、通常の方法で製造できるが、各成分の混合攪拌については、徐々に各成分を添加し、微細な乳化物となるまで充分攪拌する。

B. 第2剤

本発明の第1剤は、使用に際して、過酸化水素等の酸化剤を含有する第2剤と混合して毛髪に施術され、この第1剤と第2剤との混合は、通常、施術直前に行われる。

第2剤として用いられる酸化剤としては、過酸化水素、過酸化尿素等が挙げられ、要求される毛髪の明るさに応じてその使用濃度が異なる。例えば、過酸化水素は、通常0.5～15重量%程度、さらに好ましくは0.5～12重量%程度である。また、第2剤には、酸化剤以外にフェナセチン、エデト酸塩等の安定剤、界面活性剤、油脂類、炭化水素、高級アルコール、高級脂肪酸、エステル類、コンディショニング剤、毛髪保護剤、増粘剤、酸、pH調整剤、香料、色素など適宜配合することができる。

第2剤の剤型は特に制限されず、例えば液状、乳液、クリーム、ゲル、エアゾールフォーム、ミスト、スプレー等とすることができるが、第2剤を第1剤の剤型と同じ剤型とすることが好ましい。

第2剤を第1剤と同様に乳化組成物として使用する場合、界面活性剤としてはノニオン界面活性剤が好ましく、かつ、第1剤と同様に、アンモニア臭の抑制という観点からは、乳化粒子径を小さくすればする程効果が顕著となる。さらに、前記第1剤と第2剤は同等の物性、特に粘度を同程度とすることが好ましい。第1剤と第2剤を同じ剤型で粘度を同程度とし、かつ頭髮上で液だれを起こさないような粘度を有するものが特に好ましい。

粘度を同程度とした第1剤と第2剤を使用した場合、両剤の混合が容易となるばかりでなく、両剤を任意の組み合わせおよび／または任意の割合で混合しても粘度が常に一定で乳化組成物の垂れ落ち、または、硬すぎて施術が難しい等の問題が一切解消される。従って、施術に際して、施術者が第1剤と第2剤を自由な割合で簡単に混合

することが可能となり、毛髪の明度や色調を自由に変更することが可能となる。例えば、第2剤の混合割合を多くして酸化力を強めることにより、強い漂白が行われ、脱色の場合はより本来の毛髪色がブリーチされ、染毛の場合は、より明るい色調の染色が可能となる。

頭髮上で液だれを起こさないような粘度を有する実質的に同一粘度の第1剤と第2剤としては、好ましくは約10,000～60,000cps、さらに好ましくは20,000～45,000cpsのクリーム状のものが好ましい。なお、本発明において、第1剤と第2剤の粘度が実質的に同一とは、両者の粘度が全く同一であることを意味するのではなく、第1剤と第2剤の粘度に相違があっても、上述のように施術者が第1剤と第2剤を自由な割合で簡単に混合することが可能で、毛髪の色調を自由に変更することが可能であれば、第1剤と第2剤の粘度は実質的に同一なものとする。

前記本発明の実施の態様においては、染毛剤や脱色剤について前記第1剤と第2剤を使用する2剤式の場合について説明したが、1剤式あるいは3剤式においても、アンモニアを含有する乳化組成物を使用する場合には、乳化組成物の乳化粒子径を小さくすることにより、アンモニア臭を抑制することができる。

特に3剤式においても、酸化剤を含有する剤が乳化組成物である場合、該剤を乳化粒子径を小さくするほどアンモニア臭を抑制する効果を高めることができる。

上述のアンモニアを含有する乳化組成物を使用して毛髪の色調や染毛の施術をすることができる。この場合、1剤式の場合は、1施術分をカップに取り、2剤式および3剤式の場合は、通常、1施術分のアンモニアを含有する第1剤と酸化剤を含有する第2剤を同量ずつカップに取り、3剤式の場合はさらに第3剤の粉末組成物を加えて、刷毛で混合して、通常の方法で施術される。

本発明の効果をさらに高める施術方法としては、2剤式および3剤式の場合には、アンモニアを含有する第1剤と、酸化剤を含有する第2剤の物性、特に粘度を同程度として施術に供することが好ましい。前述のように同程度の粘度のものを使用することにより、混合の際に、第1剤と第2剤とが容易に均一となるのみならず、施術に際して、第1剤と第2剤の混合比率を任意に設定することが可能となり、その結果、任意の色調を得ることができる。この場合、乳化組成物の粘度は、10,000～60,000cpsであることが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

以下、発明を実施するための最良の形態を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら形態に限定されるものではない。以下、実施例で調整された第1剤の平均乳化粒子径を測定し、該第1剤を参考例の第2剤と混合し、下記の評価方法に従い評価した。その結果を表3に示す。

評価方法

(1) 平均乳化粒子径の測定

染毛用乳化組成物を精製水で適宜希釈し、その希釈液について、レーザー回折式粒度分布測定装置SALD-2000((株)島津製作所製)及び、サブミクロン粒度分布測定装置N4S(COULTER社製)により、平均粒子径を求めた。

(2) アンモニアの臭い試験

染毛用乳化組成物10g、第2剤10gをカップに入れて、刷毛で混合し試料とした。各実施例について、モニター20名を、4人ずつ5組に分け、各組毎にあらためて試料を調整し、各モニターは、評価の際、さらに1～2回刷毛で混合して、臭いを嗅いだ。官能評価は下記の基準で行った。

◎：ほとんど刺激臭を感じない。

○：かすかな刺激臭がある。

△：かなり刺激臭がある。

×：強い刺激臭がある。

(3) 染毛試験

染毛用乳化組成物と第2剤を1：1の割合でカップにとり、刷毛を用いて混合し、ヒト黒髪の毛束に塗布し室温で30分間放置後、シャンプーし、すすぎ乾燥した。染毛後、肉眼評価によりそれぞれを比較した。

実施例1～2

各実施例は、下表1の配合量に従い、全量が800gとなるように調整し、1リットルガラスビーカーを用いて、直径8mmのガラス棒2本により手で攪拌した。

具体的には、パラフェニレンジアミン、レゾルシン、亜硫酸ナトリウム、28%アンモニア水、精製水以外の成分を75℃で加熱溶解する(油性成分)。パラフェニレンジアミン、レゾルシン、亜硫酸塩、精製水(水性成分)を75℃で軽く攪拌しながら加熱溶解したものを、油性成分をできる限り早く攪拌しながら(1～2回転/秒程度)そこに徐々に加え、同じように攪拌しながら冷却を始め、50℃程度まで冷却して粘度が上がり始めた時点でもできる限り早く攪拌(1回転/秒程度まで落ちる)を続け、

30℃まで冷却する。次いでここに28%アンモニア水を加えてさらに同じように攪拌を続け、クリーム状乳化組成物（第1剤）を調整した。油性成分と水性成分を混合し始めてから、クリーム状乳化組成物（第1剤）の調整が終了するまでに、約15分を要した。

実施例3は、実施例1～2と同様に行ったが、油性成分と水性成分を混合する攪拌速度は、最初から最後までゆっくり（0.5～1回転/秒）攪拌した。

得られた実施例1～3の平均乳化粒子径は下表3に示した。

表 1

配合材料	実施例1	実施例2	実施例3
セタノール	4.0	4.0	6.0
流動パラフィン	8.0	8.0	6.0
ポリオキシエチレンステアリルエーテル	6.0	5.0	6.0
塩化ステアリルトリメチルアンモニウム(70%)	—	1.0	—
ポリエチレングリコール	5.0	5.0	5.0
パラフェニレンジアミン	0.5	0.5	0.5
レゾルシン	0.5	0.5	0.5
亜硫酸ナトリウム	0.5	0.5	0.5
28%アンモニア水	8.0	8.0	8.0
精製水	100重量%とする		

前表1の数値は、重量%を表す。

参考例1（第2剤の調製法）

35%過酸化水素水17重量%を精製水で100重量%として第2剤水溶液を調製した。

参考例2～3（第2剤の調製法）

下表2に示す配合量で35%過酸化水素水と精製水以外の成分を75℃で加温溶解し、75℃に加熱した精製水を攪拌しながら徐々に加え、そのまま攪拌を続け30℃まで冷却した時点で、さらに35%過酸化水素水を加えて、クリーム状乳化組成物を得た。参考例2で得られた乳化組成物の平均粒子径は202nm、参考例3で得られた乳化組成物の平均粒子径は4.086μmであった。

表 2

	参考例2	参考例3
セタノール	5.0	5.0
流動パラフィン	10.0	5.0
ポリオキシエチレンステアリルエーテル	6.0	4.0
ポリエチレングリコール	5.0	5.0
35%過酸化水素水	17.0	17.0
精製水	100重量%とする	

前表 2 の数値は重量%を表す。

表 3

	平均乳化粒子径 (第 1 剤)	アンモニアの臭い試験			
		◎	○	△	×
実施例 1	392 nm	17	3		
実施例 1 A	392 nm	20			
実施例 1 B	392 nm	18	2		
実施例 2	288 nm	11	9		
実施例 3	7.865 μ m	5	14	1	

前表 3 中、アンモニアの臭い試験の数値は被試験者の数を表す。また、アンモニアの臭い試験において、第 2 剤としては、実施例 1～3 の場合、参考例 1 の第 2 剤を使用し、実施例 1 A の場合、参考例 2 の第 2 剤を使用し、実施例 1 B の場合、参考例 3 の第 2 剤を使用した。染毛試験の結果、表 3 における全ての実施例が同じ色調に染色されていた。

実施例 4 (染毛方法)

実施例 1 で得られた乳化組成物 60 g をカップに取り、これに参考例 2 で得られた乳化組成物 60 g を加え刷毛で混合し、常法に従い黒髪に施術して茶色に染色した。この間、アンモニア臭はほとんどなく、染毛試験の結果、他の実施例と同じ色調に染毛されていた。

産業上の利用可能性

本発明によれば、アンモニアを含有する脱色または染毛用乳化組成物と過酸化水素などの酸化剤を含有する剤とを混合して施術する際に、アンモニアの刺激臭をほとんど

感じないまでに減ずることができるアンモニアを含有する酸化型毛髪脱色または染毛剤、および該毛髪脱色または染毛剤を使用した脱色または染毛方法が提供された。

特 許 請 求 の 範 囲

1. アンモニア刺激臭を抑制するに充分に小さい平均乳化粒子径であることを特徴とするアンモニアを含有する毛髪脱色または染毛剤用乳化組成物。
2. 平均乳化粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載のアンモニアを含有する毛髪脱色または染毛剤用乳化組成物。
3. ノニオン界面活性剤を0.1～50重量%含有することを特徴とする請求項1または2に記載のアンモニアを含有する毛髪脱色または染毛剤用乳化組成物。
4. アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤および両性界面活性剤から選ばれる一種または二種以上のイオン性界面活性剤を2重量%以下含有することを特徴とする請求項3に記載のアンモニアを含有する毛髪脱色または染毛剤用乳化組成物。
5. 少なくとも請求項1、2、3または4に記載の毛髪脱色または染毛剤用乳化組成物と酸化剤とで構成されることを特徴とする毛髪脱色または染毛剤。
6. アンモニアを含有する毛髪脱色または染毛剤用乳化組成物と酸化剤を含有する組成物が同じ粘度であることを特徴とする請求項5に記載の毛髪脱色または染毛剤。
7. アンモニアを含有する毛髪脱色または染毛剤用乳化組成物と酸化剤を含有する組成物の粘度が10,000～60,000cpsであることを特徴とする請求項5または6に記載の毛髪脱色または染毛剤。
8. 請求項1、2、3、4、5、6または7に記載の毛髪脱色または染毛剤を使用することを特徴とする毛髪脱色または染毛方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/JP02/07778

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ A61K7/13, 7/135

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ A61K7/13, 7/135

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2002-226342 A (Kabushiki Kaisha Arimino), 14 August, 2002 (14.08.02), (Family: none)	1-8
X Y	JP 1-165514 A (Hoyu Co., Ltd.), 29 June, 1989 (29.06.89), (Family: none)	1-5, 8 6-7
X Y A	WO 91/11985 A1 (WELLA AG.), 22 August, 1991 (22.08.91), & JP 4-505459 A & DE 4005008 A	1-3, 5, 8 6-7 4
Y A	JP 2-76807 A (San-Ei Chemical Industries, Ltd.), 16 March, 1990 (16.03.90), (Family: none)	6-7 1-5, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
18 October, 2002 (18.10.02)Date of mailing of the international search report
05 November, 2002 (05.11.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/JP02/07778

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-288053 A (Hoyu Co., Ltd.), 16 October, 2001 (16.10.01), (Family: none)	1-8
A	JP 2001-328926 A (Hoyu Co., Ltd.), 27 November, 2001 (27.11.01), (Family: none)	1-8
A	JP 2002-68946 A (Hoyu Co., Ltd.), 08 March, 2002 (08.03.02), (Family: none)	1-8
A	JP 2002-97122 A (Kao Corp.), 02 April, 2002 (02.04.02), (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. 7 A61K7/13, 7/135		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. 7 A61K7/13, 7/135		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X 、	JP 2002-226342 A (株式会社アリミノ) 2002. 08.14 (ファミリーなし)	1-8
X Y	JP 1-165514 A (ホーユー株式会社) 1989.06. 29 (ファミリーなし)	1-5, 8 6-7
X Y A	WO 91/11985 A1 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) 199 1.08.22 & JP 4-505459 A&DE 400500 8 A	1-3, 5, 8 6-7 4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 18.10.02	国際調査報告の発送日 05.11.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 村上騎見高 電話番号 03-3581-1101 内線 3452	4C 8827

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	J P 2-76807 A (山栄化学株式会社) 1990. 03. 16 (ファミリーなし)	6-7 1-5, 8
A	J P 2001-288053 A (ホーユー株式会社) 2001. 10. 16 (ファミリーなし)	1-8
A	J P 2001-328926 A (ホーユー株式会社) 2001. 11. 27 (ファミリーなし) *	1-8
A	J P 2002-68946 A (ホーユー株式会社) 2002. 0 3. 08 (ファミリーなし)	1-8
A	J P 2002-97122 A (花王株式会社) 2002. 04. 02 (ファミリーなし)	1-8

特許協力条約に基づく国際出願願書

原本（出願用） - 印刷日時 2002年07月23日（23. 07. 2002）火曜日 11時05分14秒

VIII-4-1	発明者である旨の申立て（米国を指定国とする場合） 発明者である旨の申立て（米国を指定国とする場合）（規則4. 17(iv)及び51の2. 1(a) (iv)）	<p>私は、特許請求の範囲に記載され、かつ特許が求められている対象に関して、自らが最初、最先かつ唯一の発明者である（発明者が1名しか記載されていない場合）か、あるいは共同発明者である（複数の発明者が記載されている場合）と信じていることを、ここに申し立てる。</p> <p>本申立ては、本書がその一部をなす国際出願を対象としたものである（出願時に申立てを提出する場合）。</p> <p>私は、特許請求の範囲を含め、上記国際出願を検討し、かつ内容を理解していることを、ここに表明する。</p> <p>私は、PCT規則4. 10の規定に従い、上記出願の願書において主張する優先権を特定し、かつ、「先の出願」という見出しの下に、出願番号、国名又は世界貿易機関の加盟国名、出願日、出願月、出願年を記載することで、米国以外の少なくとも一国を指定しているPCT国際出願を含め、優先権を主張する本出願の出願日よりも前の出願日を有する、米国以外の国で出願された特許又は発明証の出願をすべて特定している。</p>
VIII-4-1-1	先の出願：	<p>私は、連邦規則法典第37編規則1. 56（37C. F. R. § 1. 56）に定義された特許性に関し重要であると知った情報について開示義務があることを、ここに承認する。さらに、一部継続出願である場合、先の出願の日から一部継続出願のPCT国際出願日までの間に入手可能になった重要な情報について開示義務があることを承認する。</p> <p>私は、表明された私自身の知識に基づく陳述が真実であり、かつ情報と信念に関する陳述が真実であると信じていることをここに申し立てる。さらに、故意に虚偽の陳述などを行った場合は、米国法典第18編第1001条に基づき、罰金、拘禁、又はその両方により処罰され、またそのような故意による虚偽の陳述は、本出願又はそれに対して与えられるいかなる特許についても、その有効性を危うくすることを理解した上で陳述が行われたことを、ここに申し立てる。</p>
VIII-4-1-1-1	氏名：	町田 昌治
VIII-4-1-1-2	住所： （都市名、米国の州名（該当する場合）又は国名）	狭山市 埼玉県 , 日本国
VIII-4-1-1-3	郵便のあて名：	350-1331 日本国埼玉県狭山市新狭山1丁目12番1号 株式会社アリミノ狭山研究所内
VIII-4-1-1-4	国籍：	JP
VIII-4-1-1-5	発明者の署名： （国際出願の願書に発明者の署名がない場合や、規則26の3に基づいて国際出願の出願後に申立ての補充や追加がなされた場合。署名は代理人ではなく、発明者のものでなければならない。）	町田 昌治
VIII-4-1-1-6	日付： （国際出願の願書に発明者の署名がない場合や、規則26の3に基づいて国際出願の出願後に申立ての補充や追加がなされた場合。）	24. 07. 02.